

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

3

(11)Publication number : 06-316871

(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.Cl.

D06M 15/15  
B32B 27/12  
D06M 15/564  
D06N 3/12  
// D06M 23/08

(21)Application number : 05-128414

(22)Date of filing : 30.04.1993

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(72)Inventor : FURUTA TSUNEKATSU  
KAMEMARU KENICHI  
KIMURA YOICHI

## (54) MOISTURE-PERMEABLE WATER-PROOFING CLOTH AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a moisture-permeable water-proofing cloth having water-absorption performance and dry touch and provide a process for producing the cloth.

CONSTITUTION: A solution of a polyamino acid urethane resin containing fine powder of wool or silk is applied to a fiber cloth in the form of a film by wet-coating method to form a polyamino acid urethane resin layer containing fine silk powder. The moisture-permeable water-proofing cloth produced by this process has excellent water-absorptivity and dry touch of the coating layer even in wet state.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

JP6-316871A

[Claims]

[Claim 1] A moisture-permeable waterproof fabric, characterized in that a coating layer of a synthetic polymer mainly composed of a polyamino acid urethane resin containing a fine wool powder and/or a fine silk powder with an average particle size of 20  $\mu\text{m}$  or less is formed on a fibrous fabric.

[Claim 2] A process for producing a moisture-permeable waterproof fabric, comprising the steps of coating a fibrous fabric with a polar organic solvent solution of a synthetic polymer mainly composed of a polyamino acid urethane resin containing a fine wool powder and/or a fine silk powder with an average particle size of 20  $\mu\text{m}$  or less; and immersing the coated fabric into water for solidifying the contained resin.

[0008] The fabric of this invention is produced according to a so-called wet coating method, in which a fabric is coated with a dispersion obtained by homogeneously dispersing a fine wool powder or a fine silk powder into a polar organic solvent (dimethylformamide, etc.) solution of a synthetic polymer mainly composed of a polyamino acid urethane resin, and is immersed into water for forming a resin film. This invention has such features that water absorbability can be improved without lowering the good waterproof performance and moisture permeation performance peculiar to a synthetic polymer mainly

composed of a polyamino acid urethane resin, and that the resin film obtained presents a dry touch even if it is wet.

[0009] The powder of wool or silk fibers contained in the synthetic polymer mainly composed of a polyamino acid urethane resin used in this invention is obtained by grinding wool fibers or silk fibers into fine particles. The fine particles of wool fibers or silk fibers can be obtained, for example, by a method of severing the molecules of fibroin or keratin contained in the fibers by means of, for example, enzyme treatment, and grinding into fine particles. Wool fibers and silk fibers have high water absorbability, and furthermore, wool fibers and silk fibers have a feature that they are not felt wet and look dry even if the former contains 20 wt% of water while the latter contains 30 wt% of water. The above-mentioned feature can be kept still after fine powdering, for example, if the enzyme degradation rate is kept low before powdering.

[0010] It is necessary that the average particle size of the fine powder of wool and/or silk used in this invention is 20  $\mu\text{m}$  or less. If the average particle size is 20  $\mu\text{m}$  or more, the thickness of the resin coating film must be kept larger than the particle size, to lower the liquid permeability. In addition, since the fine powder of wool and/or silk is likely to come off from the resin film, the waterproof performance is likely to decline undesirably.

[0011] In this invention, the above-mentioned fine wool powder

and/or fine silk powder is homogeneously mixed in a polar organic solvent solution of a synthetic polymer mainly composed of a polyamino acid urethane resin, and a fibrous fabric is coated with the solution. In this specification, "and/or" means "one of both" or "both".

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開平6-316871

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
D 0 6 M 15/15  
B 3 2 B 27/12  
D 0 6 M 15/564

識別記号

庁内整理番号  
8413-4F

F I

技術表示箇所  
D 0 6 M 15/ 15  
15/ 564

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-128414	(71)出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地
(22)出願日	平成 5 年(1993) 4 月30日	(72)発明者	古田 常勝 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		(72)発明者	亀丸 賢一 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		(72)発明者	木村 洋一 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 透湿性防水布帛およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 吸水性能とドライタッチな感触を有する透湿性防水布帛およびその製造方法を提供する。

【構成】 繊維布帛上に、羊毛や絹の微粉末を含有したポリアミノ酸ウレタン樹脂溶液を湿式コーティング法により塗布、製膜することにより、絹微粉末含有のポリアミノ酸ウレタン樹脂層を形成する。

【効果】 優れた吸水性能と、湿った状態でもコーティング面がサラッとした感触を有する透湿性防水布帛が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径20 $\mu$ m以下の羊毛微粉末および／または絹微粉末を含有するポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体のコーティング層を繊維布帛上に有してなる透湿性防水布帛。

【請求項2】 平均粒径20 $\mu$ m以下の羊毛微粉末および／または絹微粉末を含有したポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体の極性有機溶剤溶液を繊維布帛上に塗布し、しかる後に水中に浸漬して樹脂分を凝固せしめることを特徴とする透湿性防水布帛の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた吸水性と湿った状態でもドライタッチな感触を有する透湿性防水布帛およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】透湿性と防水性を併せもつ透湿性防水布帛は、身体からの発汗による水蒸気を衣服外に放出し、雨が衣服内に入るのを防ぐ機能を有しており、これらの機能を付与するために、ポリアミノ酸ウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等を布帛にコーティングまたはラミネートしたものがよく知られている。これらは、スポーツ衣料や防寒衣料等に使用され、その中でも特に激しい運動に伴う発汗量の比較的多いスポーツ用の衣料分野に多く用いられており、スキーやアスレチック分野では不可欠な素材となっている。

【0003】ジョギングやマラソンの練習では、夏以外は透湿性防水布帛で作ったウインドブレーカーを着用してトレーニングしていることが多く、また、インナーとしてはランニングシャツを着用していることが多いので、コーティング膜またはラミネート膜が直接肌に接触する可能性が高い。従来のコーティング膜またはラミネート膜は、肌との滑りが悪く、発汗によるベトツキもあって、着用者の不快感が高まりやすかった。

【0004】上記対策として、ウインドブレーカーの裏地にメッシュ等を使用している場合が多いが、縫製が煩雑になる他、裏地が必要となり、コストアップの要因となっている。そして、現在、ウインドブレーカー等に裏地を使用しなくても着心地のよい快適な素材が望まれているが、満足できる透湿性防水布帛は商品化されていないのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑みて行われたもので、着用時に直接肌とコーティング面が接触しても違和感がない、すなわち、コーティング面が湿った状態や濡れた状態においてもサラッとしたドライな感触を有し、かつ良好な吸水性を有する透湿性防水布帛を得ることを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するもので、次の構成よりなるものである。すなわち、本発明は、「平均粒径20 $\mu$ m以下の羊毛微粉末および／または絹微粉末を含有するポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体のコーティング層を繊維布帛上に有してなる透湿性防水布帛」および「平均粒径20 $\mu$ m以下の羊毛微粉末および／または絹微粉末を含有したポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体の極性有機溶剤溶液を繊維布帛上に塗布し、しかる後に水中に浸漬して樹脂分を凝固せしめることを特徴とする透湿性防水布帛の製造方法」を要旨とするものである。

【0007】以下、本発明について詳細に説明を行う。

【0008】本発明は、ポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体の極性有機溶剤（ジメチルホルムアミド等）溶液中に羊毛微粉末または絹微粉末を均一分散させて塗布し、次いで水中に浸漬して樹脂皮膜を形成する、いわゆる湿式コーティング法で製造しており、その特徴は、ポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体が本来もっている良好な防水性能と透湿性能を低下させることなく吸水性を向上させ、また、湿った状態でもドライな感触を有する樹脂膜を得るところにある。

【0009】本発明で用いるポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体に含有される羊毛または絹繊維の粉末は、羊毛繊維または絹繊維を微粒子に粉碎したものである。羊毛繊維や絹繊維の微粒子化の方法としては、例えば、繊維を構成しているフィブロインまたはケラチンを酵素処理等により分子を切断した後、粉碎、微粒子化する方法で得ることができる。羊毛繊維や絹繊維は、元来吸水性が大きいが、羊毛繊維においては20重量％、絹繊維においては30重量％の水分を含んでいても湿っぽさを感じさせず、乾燥状態に見えるという特徴を有しており、微粉末化後も上記特徴をもたす方法として、例えば、酵素分解率を低く抑えた後粉末化する方法がある。

【0010】本発明で使用する羊毛や絹の微粉末の大きさは、平均粒径20 $\mu$ m以下であることが必要である。平均粒径が20 $\mu$ m以上であると、コーティング樹脂膜の厚さを粒径以上にしなければならず、透湿性能が低下するだけでなく、樹脂膜から羊毛や絹の微粉末が脱落しやすくなるので、防水性能が低下しやすくなり好ましくない。

【0011】本発明では、上述の羊毛微粉末および／または絹微粉末をポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体の極性有機溶剤溶液に均一に混合し、繊維布帛に塗布する。ここで、“および／または”なる語句は、両者のうちのいずれか一方または双方を意味するものとする。

【0012】本発明で用いられるポリアミノ酸ウレタン樹脂（以下、PAU樹脂という。）は、アミノ酸とポリウレタンとからなる共重合体であり、アミノ酸としては、DL-アラニン、L-アスパラギン酸、L-シスチ



ン、 $\gamma$ -グルタミン酸、グリシン、 $\gamma$ -リジン、 $\gamma$ -メチオニン、 $\gamma$ -ロイシンおよびそれらの誘導体が挙げられ、ポリアミノ酸を合成する場合には、アミノ酸とホスゲンから得られるアミノ酸N-カルボン酸無水物（以下N-カルボン酸無水物をNCAという。）が一般に用いられるが、特に皮膜性能面から光学活性 $\gamma$ -アルキルグルタメート-NCAが好ましく用いられ、その中でも、価格と皮膜物性の面から $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -グルタメート-NCAまたは $\gamma$ -メチル-D-グルタメート-NCAがPAU樹脂のアミノ酸成分として有利に選択される場合が多い。

【0013】一方、ポリウレタンとしては、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーで、イソシアネートとポリオールを当量比 $\text{NCO}/\text{OH} > 1$ の条件で反応させて得られるものが用いられる。イソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートの単独またはこれらの混合物が用いられ、例えば、トリレン2・4-ジイソシアネート、4・4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1・6-ヘキサレンジイソシアネート、1・4-シクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。また、ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が使用される。ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、また、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールとアジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸との反応生成物やカプロラクトン等の開環重合物が挙げられる。

【0014】なお、アミノ酸とポリウレタンとの共重合で使用されるアミン類としては、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン等が用いられる。

【0015】このように、PAU樹脂は、各種アミノ酸NCAと末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとの反応系にアミン類を添加して得られるものである。

【0016】PAU樹脂の合成時に用いられる重合溶媒としては、アミノ酸NCAの重合溶媒で活性水素を含まないこと、および末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを溶解することができることの2点を満足する溶媒が選択され、かかる溶媒には、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の極性アミド溶媒等を挙げることができ、これらは単独溶媒として、あるいは混合溶媒として用いられる。

【0017】これらの溶媒系のうち特に好ましいものは、生成する重合体組成物を溶解または均一分散するも

ので、例えば、ジメチルホルムアミド単独溶媒、ジメチルホルムアミドとジオキサンの混合溶媒またはメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドとの混合溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、コーティングによるウレタン樹脂膜あるいはPAU樹脂膜製造時の樹脂溶液の安全性および塗工性の面でも溶媒として優れている。

【0018】本発明で用いる繊維布帛としては、ナイロン6やナイロン66等で代表されるポリアミド系合成繊維、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル系合成繊維、ポリアクリロニトリル系合成繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維、トリアセレート等の半合成繊維あるいはナイロン6/木綿、ポリエチレンテレフタレート/木綿等の混紡繊維から構成された織物、編物、不織布等を挙げることができる。

【0019】本発明では、これらの繊維布帛に撥水剤処理を施したものをを用いてもよい。この場合、布帛の撥水性は、JIS L-1096スプレー法にて撥水度90以上あることが望ましい。用いる撥水剤は、パラフィン系撥水剤やポリシロキサン系撥水剤、フッ素系撥水剤等公知のものでよく、その処理は、一般に行われている公知の方法で行ったものでよい。特に良好な撥水性を必要とする場合には、フッ素系撥水剤を使用し、例えば、旭硝子株式会社製のアサヒガード730（フッ素系撥水剤エマルジョン）を5%の水溶液でパディング後、160℃にて1分間の熱処理を行う方法等によって行えばよい。

【0020】本発明では、上記の繊維布帛上に羊毛および/または絹の微粉末を含むポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体溶液を湿式コーティング法により塗布した後、0～30℃の水中に0.5～10分間浸漬して樹脂分の湿式凝固を行う。その後、40～60℃の温水中で5～15分間の洗浄後、通常の方法で乾燥する。塗布方法としては、通常のコーティング法、例えば、ナイフコート、コンマコート、リバースコート等の方法を用いて適宜コーティングを行えばよい。

【0021】本発明は、以上の構成よりなるものであり、本発明方法によれば、ポリアミノ酸ウレタン樹脂多孔膜中に均一に羊毛および/または絹の微粉末が存在しているため、微粉末が本来もっている吸水性を付与することが可能となり、多孔膜表面にも微粉末が無数に存在していることから、ドライな感触が得られ、かつ高度な透湿性能と防水性能を有する透湿性防水布帛を得ることができる。

【0022】本発明において、防水性をさらに向上させる目的で、湿式コーティング後に撥水処理を行ってもよい。撥水処理に際しては、前述のような一般に実施されている公知の撥水処理方法を採用すればよい。

【0023】

【作 用】本発明の如く、透湿性防水コーティング布帛

のコーティング樹脂（ポリアミノ酸ウレタン樹脂主体の合成重合体）層中に平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の羊毛や絹の微粉末を含有せしめると、羊毛繊維や絹繊維は元々親水性であり、水や汗等を吸着する能力があり、水や汗を吸着してもドライな感触を得る性質があるため、樹脂中においても同様にその性能を発揮し、その結果、汗によるベトツキ感がなく、サラッとしたドライタッチな風合の透湿性防水コーティング布帛となる。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、実施例におけるコーティング布帛の性能の測定および評価は、次の方法で行った。

#### （1）吸水性能（吸水率）

試料 $20\text{cm}\times 20\text{cm}$ のコーティング布帛について、絶乾時の重量Aを測定後、水中に20分間浸漬し、次に、取り出した試料の表面に付着している水滴を濾紙で拭き取った後の試料の重量Bを測定し、次式によって吸水率を算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = (B - A) / A \times 100$$

#### 【0025】（2）コーティング面のドライ感

温度 $40^\circ\text{C}$ 、湿度90%の環境下にコーティング布帛を1時間放置後のコーティング面の感触を、ハンドリングにより次の3段階で評価した。

○——非常にドライタッチな感触

△——若干湿った感触

×——ベトツキのある感触

#### 【0026】（3）摩擦係数

ASTM D1894（ただし、湿条件は、試料および金属板が完全に濡れる状態にして測定）

#### （4）透湿度

JIS L-1099（A-1法）

#### （5）耐水圧

JIS L-1096（低耐水圧法）

#### 【0027】実施例1

経糸、緯糸の双方にナイロンハイマルチフィラメント70デニール68フィラメントを用いた経糸密度120本/インチ、緯糸密度90本/インチの平織物を製織し、

通常の方法で精練および染色（三菱化成株式会社製、酸性染料のDiacidFast Red 3BL, 2%owf）を行った後、フッ素系撥水剤エマルジョンのアサヒガード710（旭硝子株式会社製）5%水溶液でパディング（絞り率35%）して乾燥後、 $160^\circ\text{C}$ で1分間の熱処理を行った。次に、鏡面ロールをもつカレンダー加工機を用いて、温度 $170^\circ\text{C}$ 、圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、速度 $20\text{m}/\text{分}$ の条件でカレンダー加工を行い、コーティング用の基布を得た。

【0028】ここで上述の基布上に固形分濃度28%のポリアミノ酸ウレタン樹脂100部に対して、粒径 $10\mu\text{m}$ の羊毛の微粉末を10部添加せしめた下記処方1の樹脂溶液を、ナイフオーバーロールコータを用いて塗布量 $100\text{g}/\text{m}^2$ で塗布した後、直ちに $15^\circ\text{C}$ の水中に60秒間浸漬して樹脂分を凝固させ、続いて、 $50^\circ\text{C}$ の温水中で10分間洗浄を行った後、乾燥し、基布上に羊毛の微粉末を有するコーティング樹脂層を形成した。

#### 【0029】処方1

PAU-3 100部

20 （ポリアミノ酸ウレタン樹脂、三菱化成株式会社製品）

レザミンX 1部

（イソシアネート化合物、大日精化工業株式会社製品）

ジメチルホルムアミド 25部

羊毛繊維微粉末 10部

（粒径 $10\mu\text{m}$ 、トスコ株式会社製品）

30 【0030】続いて、コーティング面を撥水処理すべく、アサヒガード710（明成化学社製、フッ素系撥水剤）5%の水溶液でパディング（絞り率35%）後、乾燥し、 $150^\circ\text{C}$ で1分間の熱処理を行い、本発明の透湿性防水布帛を得た。

【0031】本発明との比較のため、本実施例の処方1から羊毛微粉末を省く他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用の透湿性防水布帛を得た。

【0032】本発明および比較用の透湿性防水布帛の性能を測定、評価し、その結果を合わせて表1に示した。

#### 【表1】



			本 発 明	比 較 例
吸 水 率 ( % )			7.0	2.0
摩 擦 係 数	乾	静 摩 擦	0.43	0.68
		動 摩 擦	0.38	0.62
	湿	静 摩 擦	0.41	0.58
		動 摩 擦	0.37	0.52
コーティング面のドライ感			○	△
透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24hrs)			11500	11000
耐水圧 ( mmH <sub>2</sub> O )			1600	1800

【0033】表1に示す結果から明らかなように、本発明の透湿性防水布帛は、優れた吸水性能を有するとともに、羊毛繊維の微粉末を適用したことにより、その感触は高湿度の環境下においてもドライタッチであり、コーティング面も乾いた感触を有し、摩擦係数においてもコーティング面の滑りがよく、透湿性能も10000g/m<sup>2</sup>・24hrs以上と良好であることがわかる。

【0034】実施例2

前記実施例1において、処方1の羊毛微粉末10部に代

えて粒径7μmの絹繊維微粉末（トスコ株式会社製品）10部を用いる他は、実施例1とまったく同一の方法により本発明の透湿性防水布帛を得た。

【0035】本発明との比較のため、本実施例において上記処方から絹繊維微粉末を省く他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用の透湿性防水布帛を得た。

【0036】本発明および比較用の透湿性防水布帛の性能を測定、評価し、その結果を合わせて表2に示した。

【表2】

			本 発 明	比 較 例
吸 水 率 ( % )			6.0	2.0
摩 擦 係 数	乾	静 摩 擦	0.47	0.68
		動 摩 擦	0.4	0.62
	湿	静 摩 擦	0.45	0.58
		動 摩 擦	0.38	0.52
コーティング面のドライ感			○	△
透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24hrs)			11000	11000
耐水圧 ( mmH <sub>2</sub> O )			1800	1800

【0037】表2より明らかなごとく、本発明の透湿性防水布帛は、優れた吸水性能を有するとともに、絹繊維の微粉末を適用したことにより、その感触は高湿度の環境下においてもドライタッチで、コーティング面も乾いた感触を有し、摩擦係数においてもコーティング面の滑りがよく、透湿性能も10000g/m<sup>2</sup>・24hrs以上と非常に良好であることがわかる。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、優れた吸水性能および湿った状態でのコーティング面のサラサラしたドライな感触を有し、透湿性能も高性能の透湿性防水布帛を得ることができる。本発明の透湿性防水布帛によるウインドブレーカー等は、着用時において肌とコーティング面のまつわりつきがないので、着心地が快適である。これらの特性により、本発明の透湿性防水布帛は、特にスポーツ衣料や雨衣、登山服に適した素材である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 N 3/12		8016-4 F		
// D 0 6 M 23/08		7199-3 B	D 0 6 M 21/00	Z